

喷墨打印中的银导电墨水综述

张楷力, 堵永国*

(国防科学技术大学 航天科学与工程学院 材料科学与工程系, 长沙 410073)

摘 要: 介绍了应用在电子喷墨打印技术中的两类导电银墨水: 纳米颗粒墨水和金属有机先驱体墨水的组成体系、制备方法和性能影响因素; 结合国外研究前沿简要介绍了当前两类墨水的研究现状和发展方向。最后对两类墨水的综合性能进行了对比, 并指出了导电墨水未来的挑战。

关键词: 金属材料; 喷墨打印; 银导电墨水; 成分; 性能; 对比

中图分类号: TN41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0080-08

Review of Conductive Silver Inks for Inkjet Printing

ZHANG Kaili, DU Yongguo*

(Department of Material Science and Technology, Academy of Astronautics Science and Technology,
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Two major conductive silver inks (nanoparticle ink and metal-organic decomposition ink) for application in electronic inkjet printing are specifically introduced firstly along with the component, preparation methods and factors that affect properties. And then, the current research situation and developing trend are briefly discussed. Finally, integrate properties of the two kinds of inks are compared and the challenges for conductive inks are presented.

Key words: metal materials; inkjet printing; silver conductive inks; component; property; contrast

喷墨打印(inkjet printing)是指在计算机控制下将油墨逐滴喷射到基底上而构成点阵膜层的印刷工艺。随着信息技术的发展, 研究者们通过将功能性材料代替传统墨水中的颜料制备出功能性墨水, 并成功将这一技术应用于电子产品的制备, 开拓了电子喷墨打印(electronic inkjet printing)这一崭新领域。相对于光刻(photolithography)等传统电子产品制造技术, 电子喷墨打印具有非接触、加成式、低成本等特点^[1], 从而使电子产品生产的大面积化和基底的柔性化成为可能; 相对于丝网印刷等传统印刷工艺, 喷墨打印无需网版从而降低了新品研发成本, 另外喷墨打印在分辨率和多层打印方面也有明显的优势。基于上述优势, 喷墨打印技术已应用于射频识别卡片(RFID)^[2], 有机发光二极管(OLED)^[3]

和柔性显示器件^[4]等产品。

电子喷墨打印包含三大要素: 打印机(printer)、导电墨水(conductive ink)和基底(substrate), 其中墨水是核心, 也是技术上最困难的部分。除需满足普通墨水的喷墨性能外, 导电墨水还必须能够转化成具有一定电学性能的固态膜层。具体来说一般墨水需要满足以下几个基本条件: ① 体系稳定性。包括不易分解的化学稳定性和不易团聚沉淀的物理稳定性; ② 一定的流变特性。粘度、表面张力应该在适当的范围内, 以实现顺利喷墨; ③ 与基底的相容性。溶剂挥发后与基底有较好的粘接性能。高性能的导电墨水在此基础上还应满足下列使用性能要求: ① 墨水固化后膜层电阻尽可能小; ② 墨痕的宽度尽可能窄, 分辨率尽可能高; ③ 墨水转化为导电膜层的

收稿日期: 2014-05-29

第一作者: 张楷力, 男, 硕士研究生, 研究方向: 纳米银材料及电子浆料。E-mail: kellybox315@sina.com

*通讯作者: 堵永国, 男, 教授, 研究方向: 金属功能材料。E-mail: nudtdyg@126.com

转化温度尽可能低,这是实现在更廉价的柔性基底上印刷的前提。目前性能最佳的导电银墨水的电阻率为 $2\sim 3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$,条带宽度在 $50\ \mu\text{m}$ 以下,转化温度 150°C 左右。

以 Ag 为代表的贵金属导电性好,但是溶解性差。因此,以液态形式存在的金属墨水只可能有 2 种:悬浮分散的固体微粒和溶于溶液的金属盐离子。前者的代表是纳米颗粒墨水,后者的代表则是金属-有机先驱体墨水。近年来还出现了用于制备晶体管的导电高分子墨水^[5]和石墨烯^[6]、碳纳米管^[7]墨水等新型墨水,但关于这些墨水的研究还不够深入,本文不作讨论。银是导电性最好并且在电子喷墨打印中应用最广的材料,本文将主要讨论银导电墨水。

目前,电子喷墨打印技术在国外已经有了很大的发展,新型墨水层出不穷,距离大规模工业应用只是时间问题,而我国这方面的研究才刚刚起步^[8]。鉴于纳米颗粒墨水和金属-有机先驱体墨水体系较为完善、应用广泛、最有经济前景,本文将系统地介绍这两类墨水一般的体系组成、制备方法、打印

流程并对比各自性能特点。同时介绍国外研究者提升墨水性能的思路。

1 纳米颗粒墨水

纳米颗粒墨水(Nanoparticle Ink,简称 NP 墨水)通常由纳米金属颗粒、溶剂和保持体系稳定的稳定剂(也称分散剂,dispersant)组成。金、银、铜等金属具有良好的导电性(块体的电阻率分别为: 2.3 、 1.6 和 $1.72\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$),其中金的成本过高,而铜易氧化,故关于银 NP 墨水的研究最为丰富^[9]。纳米银颗粒一般由液相还原法制得,加入溶剂调节粘度和表面张力制成墨水。图 1(改编自文献[10])是 NP 墨水喷墨打印流程:将制得的 NP 墨水装入喷墨打印机墨盒中,在电信号驱动下墨滴喷出并沉积于基底上,经热处理后颗粒致密化得到导电膜层。在整个工艺流程中,纳米颗粒的尺寸、形貌、粒径分布^[11],墨水中金属的含量、添加剂的种类、溶剂的理化性质等均对最终膜层的性能有着重要的影响。

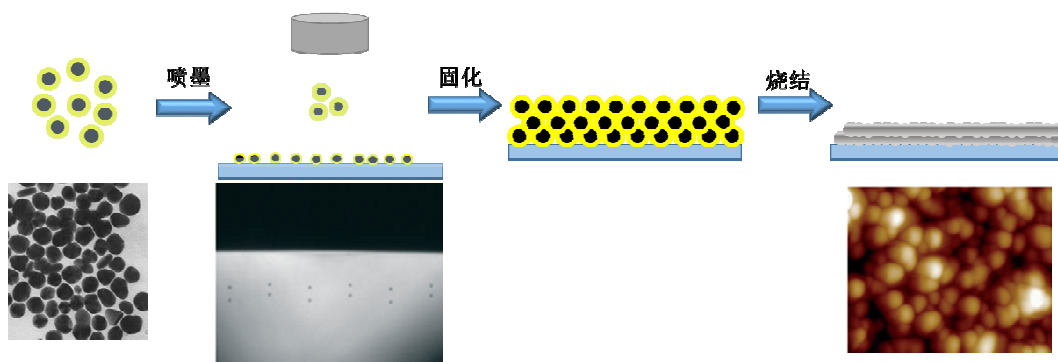


图 1 纳米颗粒墨水喷墨打印过程

Fig.1 Inkjetting process of nanoparticle inks

1.1 纳米银颗粒的制备与性能

相对于传统粉末冶金中的微米颗粒,纳米颗粒(NP)有着明显的优势。由于细小的固体颗粒的熔点与其尺寸成反比^[12],如直径在 $5\ \text{nm}$ 以下的金纳米微粒熔点低于 500°C ^[13],这既能降低能耗又能以柔性高分子作为基底。NP 墨水使导电膜层的分辨率有了质的提升,更丰富了其应用。但不利的一面是其极大的表面能使得 NP 极易团聚,增加了其分散的难度。这里以银 NP 为例,介绍一般的制备方法。

关于 NP 的制备有着很多专门的研究^[11],最常见的是水相中微乳液(micro-emulsion)法还原硝酸银。为使颗粒的尺寸在 $50\ \text{nm}$ 以下,常加入包覆剂

(capping agent 或 coating agent)。包覆剂一般是有机长链分子,且一端与金属离子有良好的亲和性。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[14-15]、十二烷基硫醇^[16]等都是常用的水溶性包覆剂。包覆剂加入反应体系后迅速将 Ag 离子包裹形成胶束。在剧烈的搅拌下胶束间分离与结合达到平衡,同时还原剂进入胶束将内部离子还原。尺寸较大的胶束包含有更多金属离子,还原后在表面能减小的驱动力下迅速团聚形核生成 NP。由于受到包覆剂静电或位阻的排斥作用,还原后的胶束难以进一步团聚,从而使生成的颗粒稳定在纳米级。反应结束后溶液中的 NP 通过离心、过滤等方法分离。

水相还原法工艺相对简单且对环境污染较小，但合成的 NP 粒径分布不均匀，在溶液中不稳定^[17]，于是又有研究者提出了有机相还原法制备 NP。由于硝酸银在弱极性的有机相中溶解度很低，反应中首先需加入叔丁胺(BAm)等配体帮助硝酸银溶解，再加入月桂酸(DDA)等油性包覆剂置换配体并与金属离子结合形成胶束，而后还原剂进入胶束，反应过程和后处理与水相还原类似。油性反应中常用到甲苯等中介溶剂，环境污染较大，但得到的 NP 颗粒拥有更好的粒径分布^[18]。图 2 为典型的水相还原法制得的纳米银颗粒的 SEM 图像及其外观。

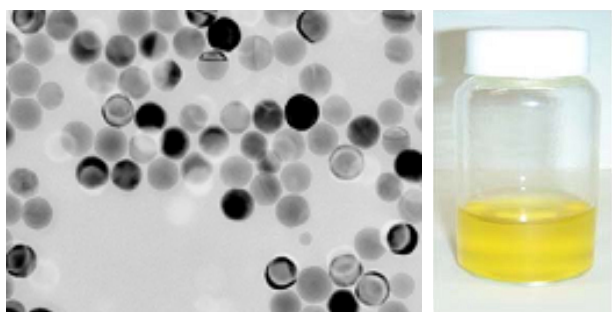


图 2 球形纳米银颗粒扫描电镜图像^[18]和银 NP 墨水外观^[19]
Fig.2 Spherical silver nanoparticles (SEM image^[18])
and silver nanoparticle ink^[19]

NP 的性能指标主要有颗粒的形貌、尺寸和粒径分布。球状颗粒相对于片状和针状颗粒更有利于喷墨及得到均匀条带。更小的颗粒尺寸意味着更低的固化温度和更高的分辨率，而窄粒径分布不易团聚且更便于工艺的标准化。通过严格地控制温度以及包覆剂的比例和种类还可以获得各向异性的 NP 颗粒^[20-21]，例如 Sun 等^[21]利用这种方法制备出解角立方体状纳米盒(nanobox)。这些均匀而各向异性的纳米颗粒可作为制备其他纳米材料的模板。

NP 粒径及其分布的主要影响因素是还原剂和包覆剂。研究发现，较强的还原剂易于生成尺寸较小的纳米 Ag 颗粒，而较弱的还原剂得到的 NP 分布更宽^[22]。包覆剂的影响主要取决于其与离子的亲和力和空间位阻效应的大小^[23]。其它工艺条件，如：加料顺序、搅拌速率等，同样对 NP 制备有一定影响。表 1 总结了近年来国外文献中出现的一些贵金属 NP 制备情况。

表 1 几种纳米颗粒的制备方法和性质

Tab.1 Preparation methods and properties of several NPs

溶剂	金属	包覆剂	还原剂	尺寸/nm	形貌	文献
H ₂ O+DEG	Ag	PVP	HCHO	10~50	球型	[15]
EG+NH ₃ ·H ₂ O	Ag	PVP	EG	12	球型	[14]
H ₂ O+EG	Au	MHA+MPL	NaBH ₄	2~12	球型	[23]
H ₂ O+CH ₃ OH	Ag	MHA+MPL	NaBH ₄	14	球型	[23]
甲苯	Ag	BAm+DDA	NaBH ₄	7	球型	[17]
柠檬酸钠溶液	Ag	CTAB	NaBH ₄	26	片状	[24]

注：EG、DEG、CTAB、MHA、MPL、BAm 分别为乙二醇、二甘醇、十六烷基三甲基溴化铵、六巯基丁酸、三巯基丙醇和叔丁胺。

1.2 纳米颗粒墨水性能的影响因素

NP 墨水通常由制备的 NP 溶于一定溶剂得到，而溶剂是使得 NP 分散体系满足喷墨打印条件的关键。另外，水相还原法中使用的包覆剂仍覆盖于颗粒表面充当稳定剂，使体系稳定分散。由于制备 NP 的反应体系和墨水体系类似，也有研究者直接将反应后的溶液作为 NP 墨水^[14]。这种一步直接制备 NP 墨水的方法一般以多醇作为溶剂和还原剂。喷墨打印对墨水流变学特性的要求十分苛刻，除了保持自身的稳定性，NP 墨水的粘度、表面张力和喷墨的初速度之间必须满足一定的关系才能顺利喷墨^[25]。通常溶剂体系包括一种主要溶液，如去离子水，还包括流变性能调节剂，如 EG 或 DEG。表 2 列举了墨水中常见溶剂的粘度和表面张力。

表 2 常见溶剂的重要理化性质

Tab.2 Rheological parameters of common solvent

溶剂	粘度/(mPa·s)	表面张力/(mN/m)	沸点/℃
水	1	72.8	100
乙醇	1.2	22.3	78.4
乙二醇	19	48.5	198
二甘醇	30	13.6	244.8
甲苯	0.58	27.9	110.6

NP 墨水中的各组分的种类和含量对导电膜层的性能有着重要影响：

(1) NP 作为导电相对膜层的电学性能起决定作用。对于相同粒径的 NP，更高的金属含量能够获得更致密的墨痕和更高的导电率，有利于减少喷

墨层数，改善分辨率，但金属含量的提高会破坏体系的稳定性从而产生团聚，造成喷口堵塞。Kosmala 团队^[26]通过加入一种特殊的共聚物包覆剂 F127(商品名)使墨水中银的质量分数提升到 45%(一般体系的纳米银墨水银的质量分数不超过 25%)。

(2) 溶剂的极性和表面张力会影响墨水在基底上的铺展。后者会显著影响打印墨痕的宽度^[27]进而影响导电膜层的分辨率，溶剂的极性一般由溶剂本身决定而溶剂中的其它成分可以显著调节其表面张力^[28]。另外，溶剂挥发时与 NP 颗粒的作用还会影响墨痕固化后的尺寸和形貌。

(3) 稳定剂作为非导电相在固化时应尽量除

去。这要求稳定剂的分解温度较低或与 NP 结合较弱^[29]，PVP(分解温度 250℃)和 DDA(分解温度 220℃)都是常见的稳定剂。

(4) 其它能起到优化工艺的作用的非导电成分留在体系中必然会降低膜层的导电性。例如，Zhai 等^[30]为实现紫外光固化而在墨水加入了有紫外活性的树脂，在实现了非加热固化的同时也使电阻大幅上升(71.4 μΩ·cm)。

表 3 给出了国外报道的几种银 NP 墨水的配方体系和性能参数。需要特别说明的是膜层最终的固化温度、导电率和分辨率的影响因素十分复杂，除受墨水体系影响外，还与喷墨工艺密切相关。

表 3 几种 NP 墨水的组成、理化性质和膜层性能

Tab.3 Components, rheological properties and inkjet properties of several NP inks								
金属含量/%	溶剂	稳定剂	粘度/mPa·s	表面张力/(mN/m)	固化温度/℃	电阻率/(μΩ·cm)	条带宽/μm	文献
20	C ₂ H ₅ OH+EG	/	12	27~31	200	4	25	[31]
20	C ₂ H ₅ OH+EG	/	14.4	31	200	7~12	40	[32]
20	/	/	8~20	/	250	4.2	106	[33]
25	H ₂ O+DEG	PVP	2~6	30~34	260	16	130	[15]
45	H ₂ O	F127	3.3	33.6	350	3	200	[26]
10	H ₂ O+EG	PVP	5.47	40.8	200	10	250	[14]
33	甲苯	DDA	5.4	26	250	6	50	[18]

从表 3 可以看出，NP 墨水可以通过配方和工艺的优化达到较细的条带宽度，但固化温度普遍高于 200℃，因此基底材料的选择受到了限制。目前可用的柔性基底主要为聚酰亚胺(PI)。

2 金属-有机先驱体墨水

金属-有机先驱体墨水(Metal-Organic-Decom-

position ink，简称 MOD 墨水)的主要成分是先驱体和溶剂。MOD 墨水和 NP 墨水最大的区别在于在 MOD 中金属以水溶或油溶性盐(先驱体，precursor)而非晶体微粒的形式存在，与溶剂形成均一稳定的溶液。液相的墨水在基底上铺开后经热处理分解先驱体或激活还原反应，使金属离子在原位生成金属固体。先驱体往往对 MOD 墨水的性能起着决定性的影响。

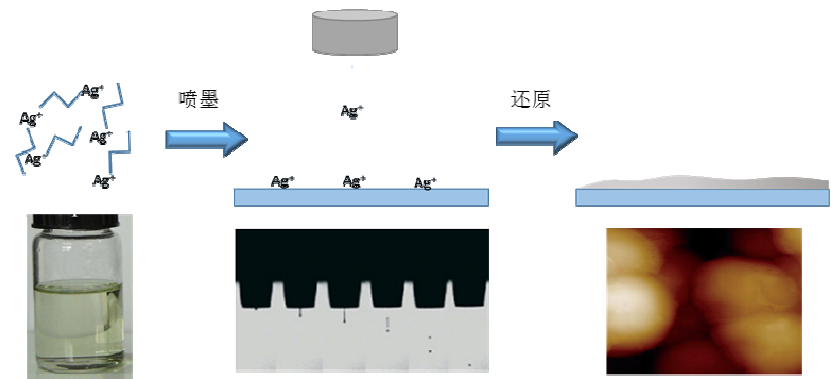
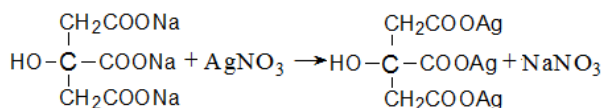


图 3 MOD 墨水喷墨打印过程
Fig.3 Inkjetting process of MOD inks

2.1 金属-有机先驱体

先驱体是指可溶解于一定溶剂, 喷墨后能够转化为导电膜层的金属化合物。银能形成多种盐类化合物, 其中最常见的是硝酸银。硝酸银作为先驱体具有较高转化率和低廉的价格, 也最早应用于墨水的制备^[34], 但由于其热分解温度太高 (约 440℃), 在柔性基底上的应用受到很大限制。为获得分解温度更低的先驱体, 研究者们将目光投向了银的有机酸盐化合物。常见的金属有机化合物醋酸银、乳酸银、柠檬酸银等, 都可以作为先驱体, 也有文献报道为得到更好性能而设计制备特殊结构的有机酸银作为先驱体^[35-36]。

先驱体的合成一般是根据自身分子结构来设计具体的制备途径, 由于酸根部分为结构较复杂的碳链结构, 通常反应在有机相中进行。结构比较简单的金属有机化合物多通过硝酸银与其它有机酸离子置换而来, 一个典型的反应是柠檬酸银的制备^[37]:



良好的先驱体一般需要具备较低的分解温度、较好的溶解特性、较高的转化率以及室温下的稳定性。先驱体的分解温度直接决定了 MOD 墨水适合的基底。溶解性和转化率主要影响最终

喷墨膜层的电学性能。高溶解度意味着先驱体有更高的金属含量和转化率。通常无机酸银在水等强极性溶液中具有较好的溶解性, 但分解温度较高; 而有机先驱体分解温度相对较低, 但转化率和水溶性也较差, 多在有机体系中制备。先驱体金属化的具体机理十分复杂^[37]。为提高转化率, 对于热分解难度较大的先驱体可以采用化学或光诱发还原^[38]。另外, 研究还发现 L_nAgX 型化合物 (L 为双电子供体, X 为卤素或酸根) 往往形成的导电膜层更平整, 拥有更高的导电率^[35]。

2.2 金属-有机先驱体墨水的体系与性能

将制得的金属先驱体溶于一定溶剂体系, 或直接以反应完成的先驱体制备体系得到 MOD 墨水。MOD 墨水自身是均一的溶液, 无需加入分散剂使体系稳定, 但有时也可加入少量高分子如 PVP^[39] 充当成膜助剂以改善膜层形貌。与 NP 墨水一样, MOD 墨水中的溶剂必须使体系的粘度和表面张力在合适的范围内。但与前者不同的是, MOD 墨水常因表面能过小而在基底上浸润严重, 降低了膜层的分辨率^[27]; MOD 墨水溶剂的另一要求是对先驱体有较高的溶解性, 按相似相容原理, 常用叔丁胺、醇类及芳香族化合物作溶剂。表 4 列出了文献中报道的一些 MOD 墨水的基本信息。

表 4 几种 MOD 墨水的理化性能和膜层电学性能

Tab.4 Printing and electronic properties of several MOD inks

先驱体(化合物或商品牌号)	粘度/(mPa·s)	表面张力/(mN/m)	分解温度/℃	基底	电阻率/($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	文献
AgNO_3	1~20	25~50	500	Si_3N_4	3.1	[40]
C2030325R11	7	26.3	150	多种	2~3	[41]
AgNO_3	1.55~11.3	/	200	PI	27	[39]
$\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}$	1.9	60	250	玻璃、PET	3.7	[34]
TEC-IJ-040	10	31	130	PET、PC	13~16	[42]
柠檬酸银	3.7	23	230	PET	3.1	[36]
新癸酸银	4.04	0.028	150	玻璃	3.0~4.8	[1]

注: PET、PI、PC 分别为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺和聚碳酸酯。

按导电金属膜的形成机制不同, MOD 墨水可以分为分解型(decomposition)和化学还原型(chemical reduction)两类。热分解型 MOD 墨水不需要还原剂参与, 通过热或光直接将先驱体还原。例如 $\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}$ 在 250℃时直接分解生成银单质^[24]。化学还原型 MOD 墨水, 按还原方式又分为热激活还原墨水和二次喷墨还原墨水。热激活型

MOD 墨水体系中含有还原剂, 一般以硝酸银为先驱体, 为了保证墨水喷墨过程中不提前产生金属原子, 还原剂大多为较弱的胺类^[7]和醇类^[40], 此外还需要调节溶液的 pH 值(一般为 9~10)以提供合适的反应环境; 二次喷墨还原型 MOD 墨水体系内不含还原剂, 其还原机理是在 MOD 墨水一次喷墨后通过另一设备喷出液相还原剂或还原性气体(如乙醇

蒸汽^[39]等)将墨痕中的金属离子还原。二次喷墨还原虽然简化了墨水体系构成,但也会引入还原不均等问题。

相对于 NP 墨水,MOD 墨水通常有更低的转化温度和更低的电阻,这是因为:① 金属有机先驱体通常比稳定剂更易分解;② MOD 墨水成膜后气孔较少;③ 有更平整的表面和更低的表面散射电阻。通常 MOD 墨水能适用于更多柔性聚合物基底(如 PET^[36]和 PC^[42])。

表 5 NP 墨水与 MOD 墨水的性能对比

Tab.5 A property comparison for NP ink and MOD ink

墨水类型	纳米颗粒墨水	金属-有机先驱体墨水
主要成分	纳米颗粒+溶剂+稳定剂	先驱体+溶剂+还原剂
物相	悬浊液	溶液
金属含量	25%~40%	10%~25%
物理稳定性	较差	较好
化学稳定性	较好	较差
喷墨难度	较大,易堵喷口	较小,但易出现卫星点
粘度	较大	较小
墨痕尺寸	较窄	较宽
墨痕形貌	不均匀,易出现咖啡环	均匀
固化机制	颗粒团聚和再结晶	还原、形核和长大
固化(分解)温度	较高(一般高于 250℃)	较低(多在 250℃以下)
固化后表面粗糙度	较高	较低
分辨率	较高	较低
电阻率(相同转化温度)	一般	较低
适用基底	PI、玻璃、陶瓷	PET、PC、PI、玻璃和陶瓷
环境污染	制备 NP 时使用甲苯等有毒物质	大多数溶剂和先驱体无毒

注:卫星点(satellite drops)指墨滴在喷出后解体形成的小液滴在原墨滴周围沉积形成的斑点,会降低墨痕分辨率;咖啡环(coffee ring stain)指墨痕条带在固化过程中溶质集中于条带与基底的接触线附近的形貌不均匀现象,会增大膜层的电阻。

4 结语

导电墨水是电子喷墨打印技术中的关键部分。虽然目前 NP 墨水和 MOD 墨水的研究已能满足电子喷墨打印的基本要求,但为了在更廉价的基底上制备出更高导电率及更高分辨率的膜层,仍需做大量的研究工作。对于 NP 墨水,解决基底限制的思路是制备出粒径更细、粒径分布更窄且能稳定分散的纳米颗粒;对于 MOD 墨水,制备出溶解度高、分解温度低的先驱体则是努力的方向。另外,墨水的配方需要与喷墨工艺配合以解决下列实际问题:

3 两种墨水综合性能对比

前文分别介绍了电子喷墨打印工艺中常用的纳米颗粒墨水和金属-有机先驱体墨水的原理及制备条件对性能的影响等基本信息,笔者总结出表 5,给出了 2 种墨水各方面性质的对比。由表 5 可以看出,2 种墨水各有特点:一般 MOD 墨水固化后表面更平整,电阻率更低;NP 墨水原料易得,相关的研究更丰富。需要指出,导电膜层的性能除与墨水本身有关外,还受喷墨工艺和设备的影响。

① 墨水易在喷口堵塞;② 喷墨过程中产生的卫星点;③ 墨滴结合成条带时接触线不平行;④ 墨痕条带固化时形貌的不均匀(咖啡环)。

电子喷墨打印作为一项新的材料制备技术,必然面临不少挑战,但随着性能更佳,成本更低的新型墨水的不断问世,这项新技术的普及将为期不远。

参考文献:

[1] Dearden A L, Smith P J, Shin D Y, et al. A low curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 26(4): 315-322.

- [2] Li Y, Amin R, Rushi V, et al. RFID tag and RF structures on a paper substrate using inkjet printing technology[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2007, 55(12): 2894-2901.
- [3] Villani F, Vacca P, Nenna G, et al. Inkjet printed polymer layer on flexible substrate for OLED applications[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13398-13402.
- [4] Mortimer R J, Dyer A L, Reynolds J R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications [J]. Displays, 2006, 27(1): 2-18.
- [5] Gans B J, Duineveld P C, Schubert U S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments[J]. Advanced Material, 2004, 16(3): 203-213.
- [6] Huang Lu, Huang Yi, Liang Jiajie, et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors[J]. Nano Research, 2011, 4(7): 675-684.
- [7] Bidoki S M, Lewis D M, Clark M, et al. Ink-jet fabrication of electronic components[J]. Journal of Micro-mechanics Microengineering, 2007, 17(5): 967-974.
- [8] 崔征. 印刷电子学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [9] Sondi Ivan, Goia V D, Matijevic E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 75-81.
- [10] Gamerith S, Klug A, Scheiber H, et al. Direct ink-jet printing of Ag-Cu nanoparticle and Ag-precursor based electrodes for OFET applications[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(16): 3111-3118.
- [11] Zhang W, Qiao X, Chen J. Synthesis of silver nanoparticles—Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 142(1): 1-15.
- [12] Buffat P, Borel J P. Size effect on the melting temperature of gold particles[J]. Physical Review A, 1976, 13(6): 2287-2298.
- [13] Magdassi Shlomo. Chemistry of Inkjet Inks[M]. Singapore: World Scientific, 2010.
- [14] Vaseem M, Lee K M, Hong A R, et al. Inkjet printed fractal-connected electrodes with silver nanoparticle ink[J]. Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(6): 3300-3307.
- [15] Lee H H, Chou K S, Huang K C. Inkjet printing of nanosized silver colloids[J]. Nanotechnology, 2005, 16(10): 2436-2441.
- [16] Brust M, Walker M, Bethell D, et al. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system[J]. Chemistry Communication, 1994, 7: 801-802.
- [17] Lee K J, Lee Y I, Shim I K. Direct synthesis and bonding origins of monolayer-protected silver nanocrystals from silver nitrate through in situ ligand exchange[J]. Colloid and Interface Science, 2006, 304(1): 92-97.
- [18] Lee K J, Jun B H, Kim T H. Direct synthesis and inkjetting of silver nanocrystals toward printed electronics [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 2424-2428.
- [19] Wiley Benjamin, Sun Yugang, Xia Younan. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(10): 1067-1076.
- [20] Shervani Z, Ikushima Y, Sato M. Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions[J]. Colloid Polymer Science, 2008, 286(4): 401-410.
- [21] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. Science, 2002, 298(5601): 2176-2179.
- [22] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities[J]. Advanced Colloid Interface Science, 2009, 145(1/2): 83-96.
- [23] Anto B T, Sivaramakrishnan S, Chua L L. Hydrophilic sparse ionic monolayer-protected metal nanoparticles: highly concentrated nano-Au and nano-Ag “inks” that can be sintered to near-bulk conductivity at 150°C[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(2): 296-303.
- [24] Lee C L, Chang K C, Syu C M. Silver nanoplates as inkjet ink particles for metallization at a low baking temperature of 100°C[J]. Colloids and Surfaces A, 2011, 381(1): 85-91.
- [25] Derby Brian. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 395-414.
- [26] Kosmala A, Zhang Q, Wright R, et al. Development of high concentrated aqueous silver nanofluid and inkjet printing on ceramic substrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2): 788-795.
- [27] Stringer J, Derby Brain. Limits to feature size and resolution in inkjet printing[J]. Journal of the European

- Ceramic Society, 2009, 29(5): 913-918.
- [28] 幸七四, 李文琳, 黄富春, 等. 不同类别树脂对低温导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 26-29.
- Xing Q, Li W, Huang F, et al. Effect of different resins on the performances of low temperature conductive silver paste[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 26-29.
- [29] Perelaer J, Laats A W M, Hendriks C E, et al. Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation[J]. Journal of Material Chemistry, 2008, 18(27): 3209-3215.
- [30] Zhai D, Zhang T, Guo J, et al. Waterbased ultraviolet curable conductive inkjet ink containing silver nanocolloids for flexible electronics[J]. Colloids and Surfaces A, 2013, 424: 1-9.
- [31] Meier Henning, Löffelmann Ute, Mager Dario, et al. Inkjet printed, conductive, 25 μm wide silver tracks on unstructured polyimide[J]. Physics Status Solidi A, 2009, 206(7): 1626-1630.
- [32] Osch T H J, Perelaer Jolke, Laats A W M, et al. Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates[J]. Advanced Material, 2008, 20(2): 343-345.
- [33] Jung H C, Cho S H, Joung J W, et al. Studies on inkjet-printed conducting lines for electronic devices[J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 36(9): 1211-1218.
- [34] Mei J, Lovell M R, Mickle M H. Formulation and processing of novel conductive solution inks in continuous inkjet printing of 3-D electric circuits[J]. Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on, 2005, 28(3): 265-273.
- [35] Jahn S F, Blaudeck T, Baumann R R. Inkjet printing of conductive silver patterns by using the first aqueous particle-free MOD ink without additional stabilizing ligands[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(10): 3067-3071.
- [36] Niskanen A, Hatanpää T, Arstila K, et al. Radical-enhanced atomic layer deposition of silver thin films using phosphine-adducted silver carboxylates[J]. Chemical Vapor Deposition, 2007, 13(8): 408-413.
- [37] Nie X, Wang H, Zou J. Inkjet printing of silver citrate conductive ink on PET substrate[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 554-560.
- [38] Kang J S, Ryu J, Kim H S, et al. Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at room temperature using intense pulsed light[J]. Journal of Electronic Materials, 2011, 40(11): 2268-2277.
- [39] Wu J T, Hsu S L C, Tsai M H, et al. Direct inkjet printing of silver nitrate/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) inks to fabricate silver conductive lines[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(10): 4659-4662.
- [40] Huang Q, Shen W, Song W. Synthesis of colourless silver precursor ink for printing conductive patterns on silicon nitride substrates[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19): 7384-7388.
- [41] Perelaer J, Hendriks C E, de Laats A W M, et al. One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates[J]. Nanotechnology, 2009, 20(16): 1-5.
- [42] Smith P J, Shin D Y, Stringer J E, et al. Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns[J]. Journal of Material Science, 2006, 41(13): 4153-4158.